

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 2月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2003-039376

[ST.10/C]:

[JP2003-039376]

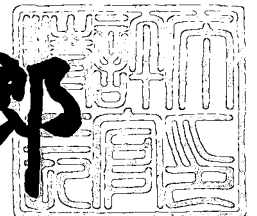
出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3031025

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04798

【提出日】 平成15年 2月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/20  
G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 荒木 勝己

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-189678

【出願日】 平成14年 6月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 染料含有硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダーおよび有機溶剤可溶性染料を含む染料含有硬化性組成物であって、前記有機溶剤可溶性染料が、下記一般式（I）で表される化合物であることを特徴とする染料含有硬化性組成物。

【化 1】

$\text{Dye} \cdot \text{X}_n \quad \dots \text{一般式 (I)}$

〔式中、Dye は、少なくとも一つのスルホン酸基またはカルボン酸基を有する酸性染料部位を表し、X は、炭素原子、水素原子および 2 個以上の窒素原子を含み、かつ分子量が 250 以下である含窒素化合物、並びに炭素原子、水素原子および 1 個以上の窒素原子を含み、かつ分子量が 250 以下である脂肪族環状アミン化合物の少なくとも一種に由来する部位を表す。n は、 $0 < n \leq 5$  を表す。〕

【請求項 2】 請求項 1 に記載の染料含有硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の染料含有硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターンを形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを構成する着色画像の形成に好適な染料含有硬化性組成物、並びに該染料含有硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、フォトレジストを用いたカラーフィルタの作製方法としては、フォトレジストによるパターン形成の後、パターンを染色する染色法や、予め所定パ

ターンの透明電極を形成しておき、電圧印加により溶媒に溶解・分散された顔料含有樹脂をイオン化させパターン形成する電着法、熱硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂を含むインクを用いてオフセット印刷等する印刷法、フォトレジスト材料に顔料等の着色剤を分散させたカラーレジスト剤を使用する顔料分散法、などが知られており、最近では、顔料分散法が主流になっている。

#### 【0003】

具体的には、基板上に着色感放射線性組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布し、乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し、現像することにより着色画素が得られ、この操作を色相数に応じて複数回繰り返すことによってカラーフィルタを得ることができる（例えば、特許文献1～8参照）。

#### 【0004】

近年では、カラーフィルタの用途としては、液晶表示素子（LCD）からCCD等の固体撮像素子に拡大している。即ち、固体撮像素子にあっては、更なる高精細化が望まれており、撮像画像の高密度化に伴う画素（ピクセル）を微小化する傾向にある。この点から、着色剤として用いる有機顔料の小粒子化が不可避となっている。しかしながら、有機顔料の一次粒子の粒子サイズには限界があり、その粗大粒子の影響を受けて色ムラが発生する等の問題があった。そこで、この問題を解消する技術として、硬化性組成物の媒体中に溶解した状態で存在し得る染料を着色剤とした染料系の硬化性組成物の実用化が検討、提案されている（例えば、特許文献9参照）。

#### 【0005】

しかしながら、染料含有の硬化性組成物には、更に新たな問題点を有することが判った。すなわち、

（1）通常の色素はアルカリ水溶液又は有機溶剤への溶解性が低いため、所望のスペクトルを有する液状の硬化性組成物を得るのが困難である；

（2）染料は、硬化性組成物中の他の成分と相互作用を示すことが多く、硬化部、非硬化部の溶解性（現像性）の調節が難しい；

（3）染料のモル吸光係数（ $\epsilon$ ）が低い場合には多量の染料を添加しなければならず、そのために硬化性組成物中の重合性化合物（モノマー）やバインダー、

光重合開始剤等の他の成分を減らさざるを得なくなり、組成物の硬化性、硬化後の耐熱性、（非）硬化部の現像性が低下する等の問題を生じる；

（４）染料は一般に顔料に比べ、耐光性、耐熱性に劣る；  
等である。

【 0 0 0 6 】

また、特に固体撮像素子用のカラーフィルタ作製用途の場合においては、1.5  $\mu$ m以下の薄膜にすることが要求される。したがって、硬化性組成物中に多量の色素を添加する必要がある、前述の問題を生じる結果となる。

【 0 0 0 7 】

以上のように、特に固体撮像素子用の高精細カラーフィルタ用途として実用上要求される性能、すなわち着色パターンの微細化、薄膜化を満足することは困難であった。

【 0 0 0 8 】

一方、ピリジニウムカチオン、キノリニウムカチオン、窒素原子を一つしか含まない4級アンモニウムイオンをカウンターカチオンとして有する酸性染料を使用したカラー固体撮像素子を記載したものもある（例えば、特許文献10参照）。しかし、この酸性染料のカウンターカチオンが窒素原子含有のカチオンである場合、一つのカウンターカチオン中に窒素原子を1つしか含まず、しかも窒素原子1個のときに不飽和結合を有しない脂肪族環状アミン化合物でもなく、形成されたパターン（画素）はその耐溶剤性の点で不十分であるとの問題があり、更なる改善が望まれていた。

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】

特開平1-102469号公報

【特許文献2】

特開平1-152499号公報

【特許文献3】

特開平2-181704号公報

【特許文献4】

特開平 2 - 1 9 9 4 0 3 号公報

【特許文献 5】

特開平 4 - 7 6 0 6 2 号公報

【特許文献 6】

特開平 5 - 2 7 3 4 1 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 6 - 1 8 4 4 8 2 号公報

【特許文献 8】

特開平 7 - 1 4 0 6 5 4 号公報

【特許文献 9】

特開平 6 - 7 5 3 7 5 号公報

【特許文献 1 0】

特開昭 5 9 - 3 0 5 0 9 号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記諸問題に鑑み成されたものであり、高感度で硬化性に優れ、かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に硬化後の画像部（例えば画素）の耐溶剤性に優れ、更に硬化性、耐熱性に優れ、高解像度で色相の良好なパターン像を形成することができる染料含有硬化性組成物を提供することを目的とする。

本発明は、前記染料含有硬化性組成物を用いてなり、高透過率、高解像力、広い現像ラチチュードを有し、耐溶剤性に特に優れ、更に硬化性、耐熱性にも優れた生産性の高いカラーフィルタを提供することを目的とする。更に、

本発明は、高感度かつ高硬度でのパターン化、硬化が可能で、染料の溶出、混合（混色）が抑えられ、各色パターンの耐溶剤性に特に優れ、色相、解像度、耐熱性、耐光性にも優れた、コストパフォーマンスの高い（高効率で高生産性の）カラーフィルタの製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> バインダーおよび有機溶剤可溶性染料を含む染料含有硬化性組成物であって、前記有機溶剤可溶性染料が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする染料含有硬化性組成物である。

【0012】

【化2】

Dye • X<sub>n</sub> … 一般式(I)

【0013】

前記一般式 (I) 中、Dye は、少なくとも一つのスルホン酸基またはカルボン酸基を有する酸性染料部位を表し、X は、炭素原子、水素原子および2個以上の窒素原子を含み、かつ分子量 (Mw) が250以下である含窒素化合物、並びに炭素原子、水素原子および1個以上の窒素原子を含み、かつ分子量 (Mw) が250以下である脂肪族環状アミン化合物の少なくとも一種に由来する部位を表す。n は、0 < n ≤ 5 を表す。

【0014】

<2> 前記一般式 (I) 中のDye (酸性染料部位) が、アゾ系、キサンテン系、及びフタロシアニン系の酸性染料の少なくとも一種に由来の部位である前記<1>の染料含有硬化性組成物である。

<3> 前記一般式 (I) 中のDye (酸性染料部位) が、モノアゾ染料系、及びビスアゾ染料系の酸性染料の少なくとも一種に由来の部位である前記<1>又は<2>に記載の染料含有硬化性組成物である。

【0015】

<4> 前記バインダーが水可溶性またはアルカリ可溶性のバインダーであって、かつ前記バインダー及び有機溶剤可溶性染料と共に、更に光重合開始剤と少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するモノマー若しくはオリゴマーを含む前記<1>～<3>のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物である。

<5> 更に架橋剤を含む前記<1>～<4>のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物である。

【0016】



< 6 > 前記< 1 >～< 5 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタである。

< 7 > 前記< 1 >～< 5 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターンを形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。

前記カラーフィルタの製造方法において、所望の色相よりなるカラーフィルタを製造するに際しては前記工程が所望の色相数だけ繰り返される。また、必要に応じて、前記パターンを加熱及び／又は露光により硬化する工程を有する態様も好適である。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の染料含有硬化性組成物、並びに該染料含有硬化性組成物を用いて構成されるカラーフィルタ及びその製造方法について詳述する。

【 0 0 1 8 】

《染料含有硬化性組成物》

本発明の染料含有硬化性組成物は、バインダーおよび有機溶剤可溶性染料を少なくとも含んでなり、一般には溶剤（以下、有機溶剤ともいう）を含んでなり、前記有機溶剤可溶性染料として以下に示す一般式（I）で表される化合物を含有する。また、本発明の染料含有硬化性組成物は、前記バインダーおよび有機溶剤可溶性染料と共に、ポジ型に構成する場合には更に  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物を、ネガ型に構成する場合には更に光重合開始剤と少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するモノマー若しくはオリゴマーとを、用いて構成することができる。また更に、架橋剤や他の成分を含んでいてもよい。また、必要に応じて、前記ポジ型に構成する場合に前記モノマー若しくはオリゴマー、光重合開始剤を更に含んでもよい。

【 0 0 1 9 】

－有機溶剤可溶性染料－

本発明の染料含有硬化性組成物においては、有機溶剤可溶性染料として下記一般式（I）で表される化合物を含有する。この化合物は、酸性染料（式中のD y

e) と含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物（式中の X）との塩からなる化合物である。

【0020】

【化3】

Dye • X<sub>n</sub>      ... 一般式(I)

【0021】

前記一般式（I）中、Dye は、少なくとも一つのスルホン酸基またはカルボン酸基を有する酸性染料に由来する部位を表し、該酸性染料の詳細については後述する。X は、Dye と塩をなす対イオンであり、炭素原子、水素原子および2個以上の窒素原子を含み、かつ分子量Mwが250以下である含窒素化合物、並びに炭素原子、水素原子および1個以上の窒素原子を含み、かつ分子量Mwが250以下である脂肪族環状アミン化合物からなる群より選択される少なくとも一種に由来する部位を表す。これらXで表される化合物の詳細についても後述する。また、式中のnは、 $0 < n \leq 5$ を表す。

【0022】

前記Dyeを構成する酸性染料について説明する。この酸性染料は、スルホン酸またはカルボン酸の酸性基を有するものであれば、特に限定はなく、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、本組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを勘案して適宜選択することができる。

【0023】

以下、前記酸性染料の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

acid alizarin violet N;

acid black 1, 2, 24, 48;

acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 171, 182,

192;

acid chrome violet K;

acid Fuchsin;

acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50;

acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56,  
63, 74, 95;

【0024】

acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31,  
34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80,  
87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133,  
134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 183,  
198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 260,  
266, 274;

acid violet 6B, 7, 9, 17, 19;

acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29,  
34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99; 111, 112,  
114, 116;

Food Yellow 3;

及び、これら染料の誘導体が挙げられる。

【0025】

これら酸性染料の中でも、acid black 24; acid blue  
23, 25, 29, 62, 86, 87, 92, 138, 158; acid o  
range 8, 51, 56, 74, 63, 74; acid red 1, 4,  
8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151,  
183, 217; acid violet 7; acid yellow  
17, 25, 29, 34, 42, 72, 76, 99, 111, 112, 114  
、116; 及びこれら染料の誘導体が好ましい。

【0026】

また、上記以外のアゾ系、キサンテン系、又はフタロシアニン系の酸性染料も

好ましく、例えば、C. I. Solvent Blue 44, 38, C. I. Solvent Orange 45, Rhodamine B, Rhodamine 110, 2, 7-Naphthalenedisulfonic acid, 3-[(5-chloro-2-phenoxyphenyl) hydrazono]-3, 4-dihydro-4-oxo-5-[(phenylsulfonyl) amino]-, 等の酸性染料、及びこれら染料の誘導体も好ましく用いられる。

## 【0027】

次に、前記一般式 (I) 中の X を構成する、上記の酸性染料の対イオンとして塩を形成する含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物について説明する。

前記 X で表される含窒素化合物は、炭素原子、水素原子および 2 個以上の窒素原子を含んでなる鎖状若しくは分岐状構造を有し、かつ分子量が 250 以下の化合物である。また、前記 X で表される脂肪族環状アミン化合物は、炭素原子、水素原子および 1 個以上の窒素原子を含み、不飽和結合を有しない複素環構造を有し、かつ分子量が 250 以下である化合物である。

## 【0028】

上記の含窒素化合物及び脂肪族環状アミン化合物から少なくとも一種を選択して前記酸性染料と塩をなす有機溶剤可溶性染料が含有されるが、この含窒素化合物又は脂肪族環状アミン化合物は、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度、染料含有硬化性組成物中の他の成分との相互作用等の全てを勘案して適宜選択することができる。

## 【0029】

吸光度の観点のみから選択する場合には、できるだけ分子量の小さいものが好ましい。中でも、分子量が、245 以下であるものが好ましく、240 以下であるものがより好ましく、230 以下であるものが特に好ましい。また、分子量の下限としては 60 以上であることが望ましい。

## 【0030】

前記含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物としては、例えば、酸価電位がより低い（イオン化ポテンシャルがより小さい）化合物、3 級アミン化合物

、脂肪族環状アミン化合物、アニリン系化合物、ヒドラジン系化合物等を好ましい例の一つとして挙げる事ができる。

#### 【0031】

前記含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物の酸化電位は低い方が好ましい（特に0.75V以下（vs. Ag/Ag<sup>+</sup>）が好ましい）が、この酸化電位の決定は以下のように行なうことができる。すなわち、まず電位をプラス側に大きくなるように掃け引きを開始する（例、±0V→+2.0V）。そして、酸化が起きた時点で酸化波が計測される。通常、酸化および還元電位測定の結果は、横軸が電位を、縦軸が電極間に流れた電流量としてプロットされる。つまり、酸化波とは、電流が流れない状態を示すベースラインの上側に振れる、ピーク（頂点）を持った波形を意味する。この波形は酸化電位の1/2波と表現され、波形のピーク（頂点）の電位はE<sub>p a</sub>と表現される。このE<sub>p a</sub>は下記方法で測定できる。

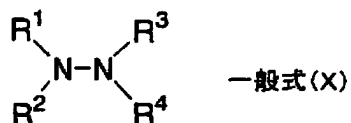
#### 【0032】

任意関数発生器、ポテンシostat及び測定容器を連結した測定器を使用する。測定容器中には、支持電解質として0.1Mの(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>（ポーラロ用、半井社製）を、測定溶媒としてのアセトニトリル（関東化学社製）に溶かして使用し、電極には、作用電極としてPt電極を、参照電極としてAg/AgCl電極（飽和KCl）を使用し、参照電極と測定容器とを繋ぐ塩橋として支持塩KNO<sub>3</sub>（1M）を含有する寒天を充填して使用する。この条件のもと、 $1 \times 10^{-4}$ Mになるように試料を測定容器中で溶かし、25℃の条件下で50mV/cm<sup>2</sup>から1V/cm<sup>2</sup>の掃引速度で測定することによって行なうことができる。

#### 【0033】

含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物の好ましいものの一つとして、下記一般式（X）で表されるヒドラジン系化合物が挙げられる。

【化 4】



【0034】

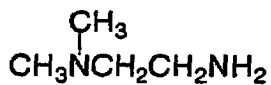
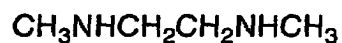
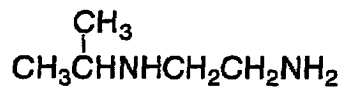
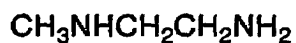
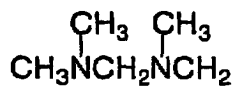
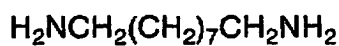
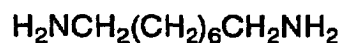
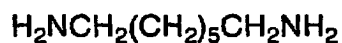
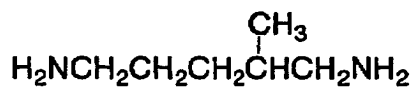
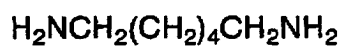
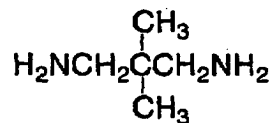
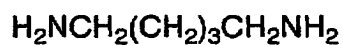
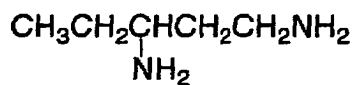
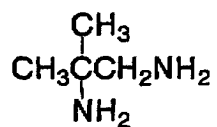
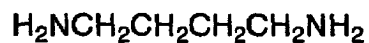
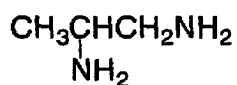
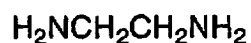
前記一般式 (X) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ独立に、分岐していてもよいアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^4$ の全炭素数の合計は14以下である。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は互いに結合して脂肪族環を形成してもよく、分岐した分岐鎖を有するときには該分岐鎖が結合してビシクロ環を形成していてもよい。このヒドラジン系化合物の具体例については後に列挙する。

【0035】

以下、前記含窒素化合物及び脂肪族環状アミン化合物の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

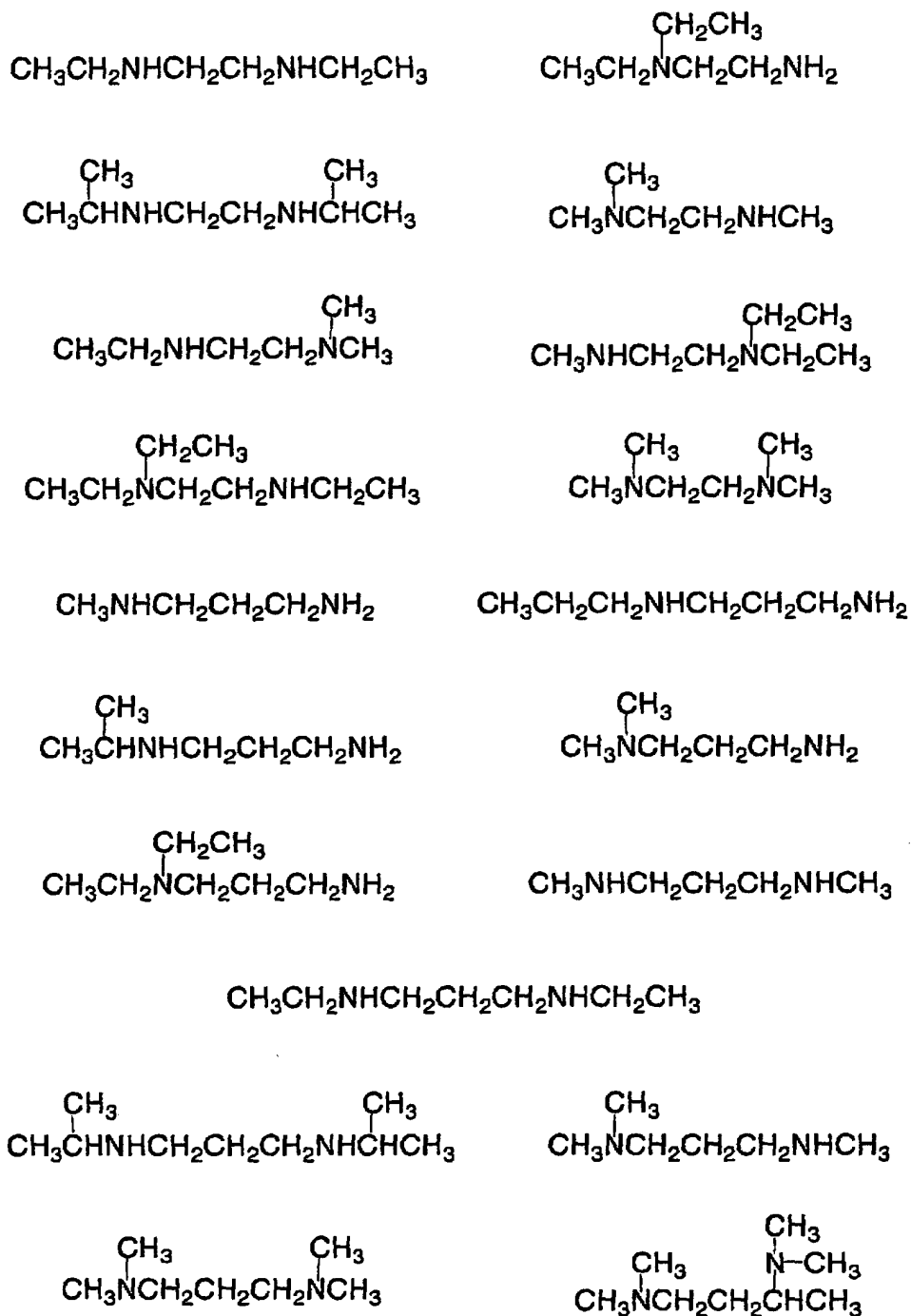
【0036】

【化 5】



【 0 0 3 7】

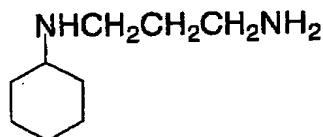
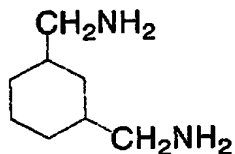
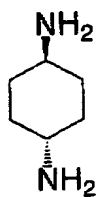
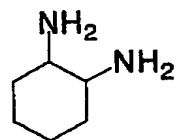
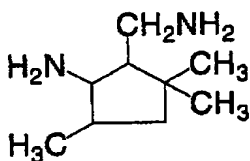
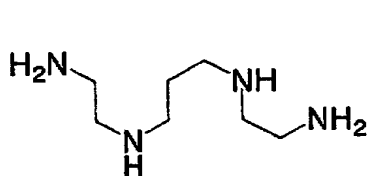
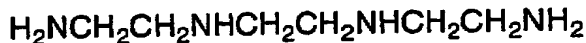
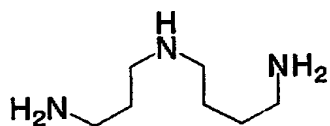
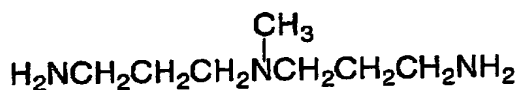
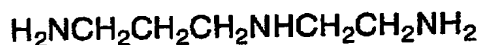
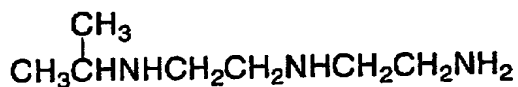
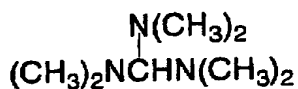
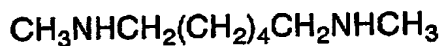
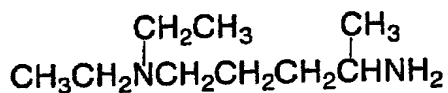
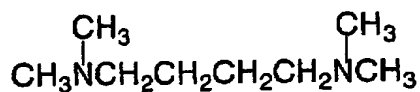
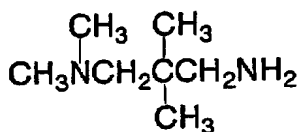
【化 6】



【0 0 3 8】

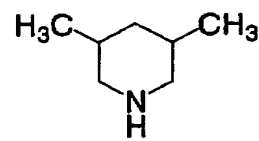
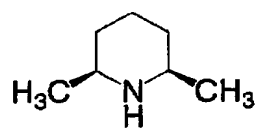
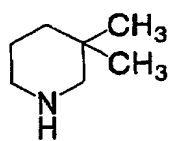
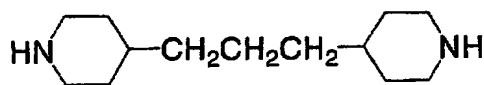
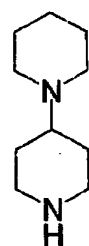
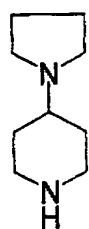
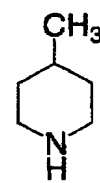
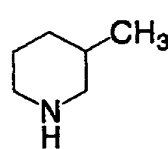
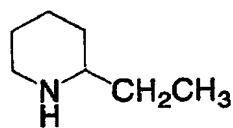
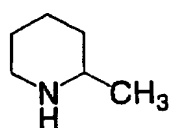
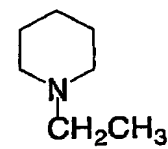
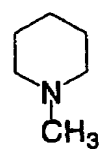
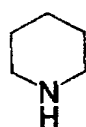
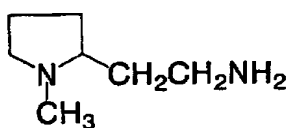
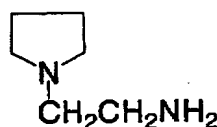
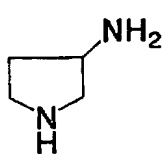
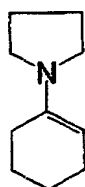
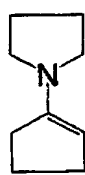
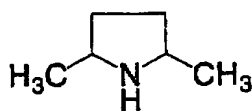
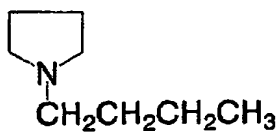
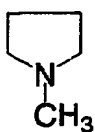
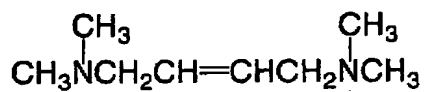
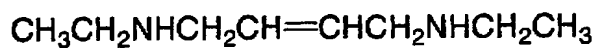


【化 7】



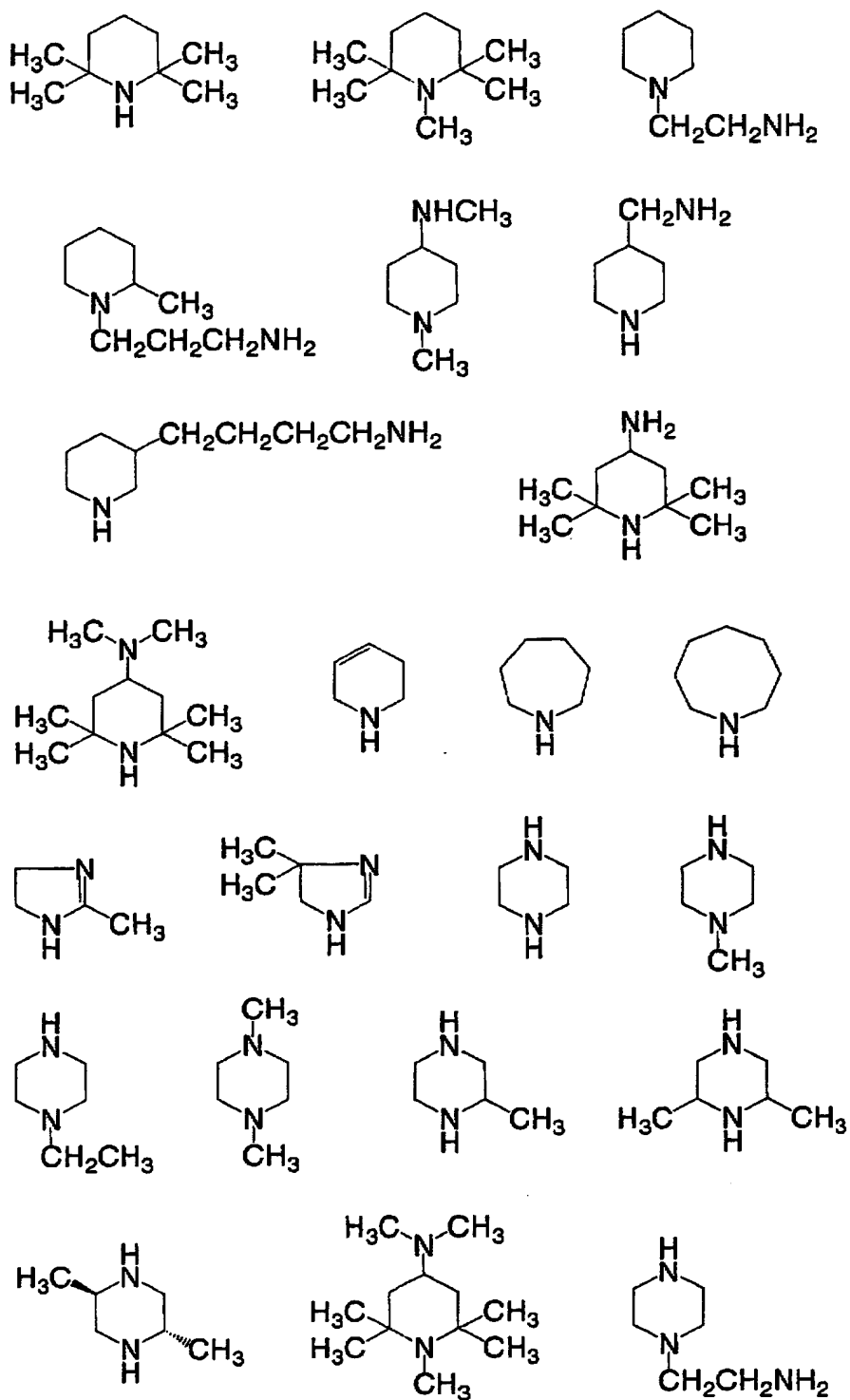
【 0 0 3 9 】

【化 8】



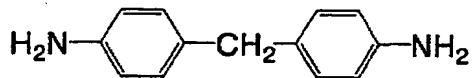
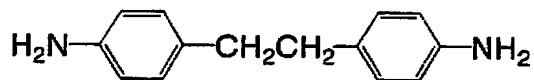
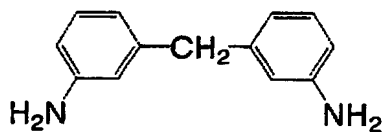
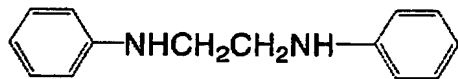
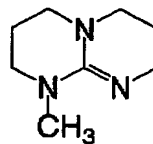
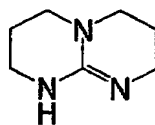
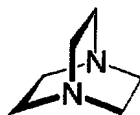
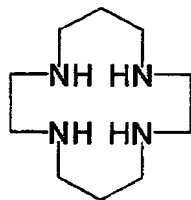
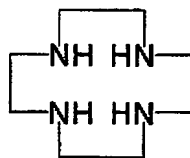
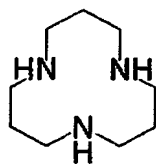
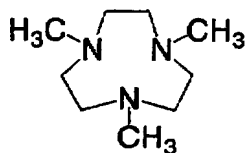
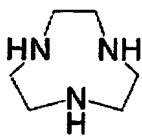
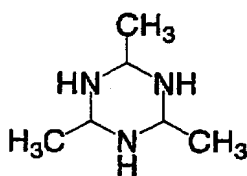
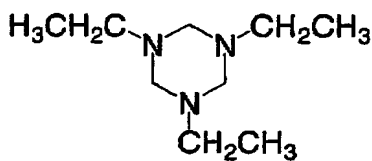
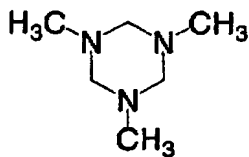
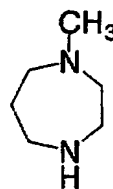
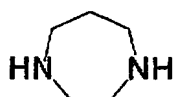
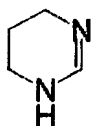
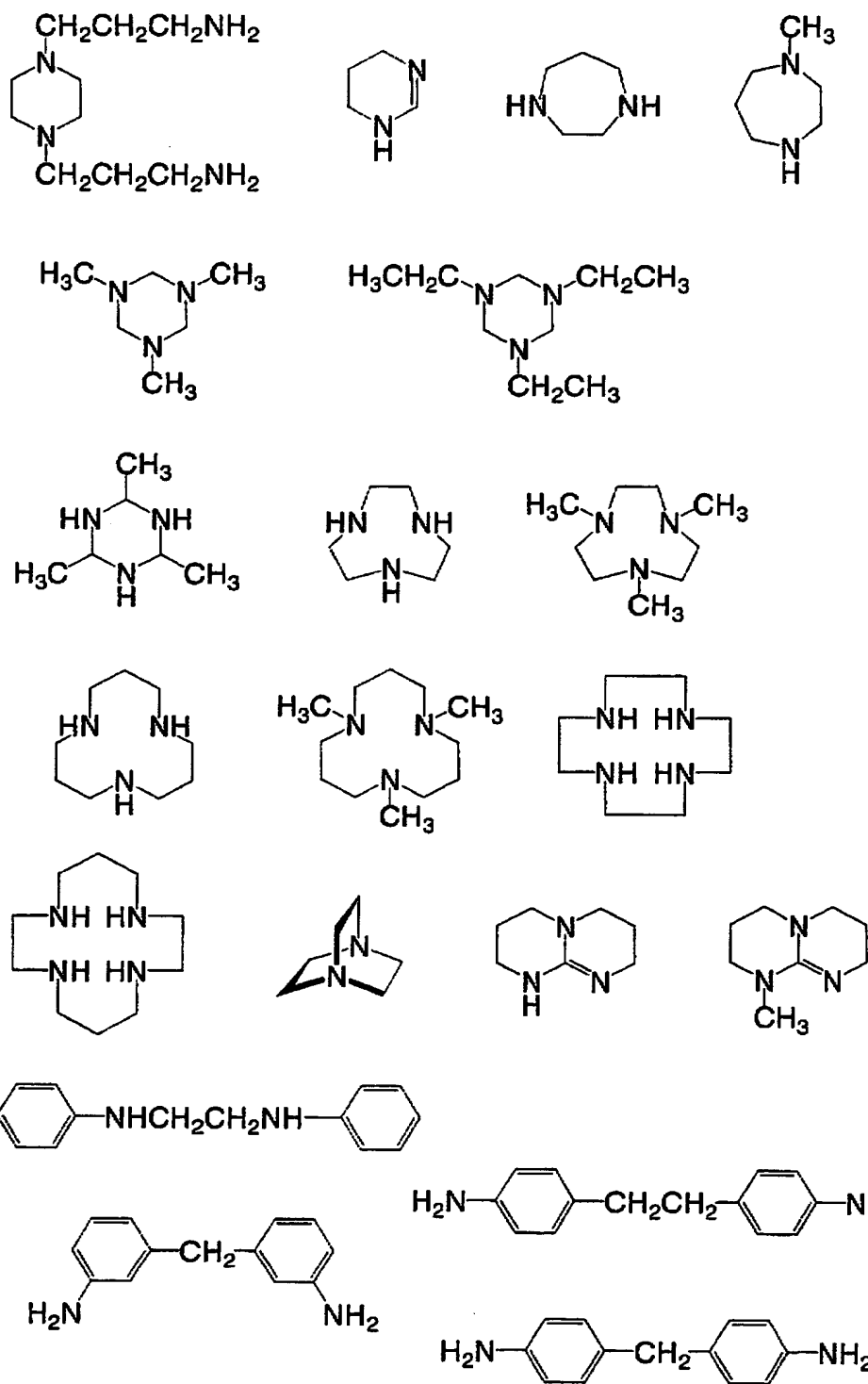
【0040】

【化 9】



【0041】

【化 1 0】



【 0 0 4 2 】

[illegible]

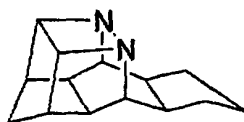
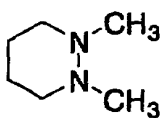
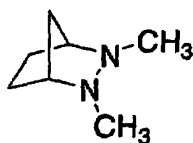
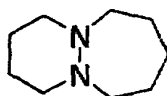
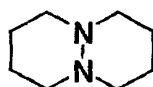
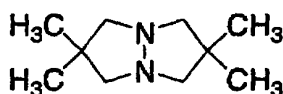
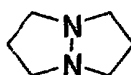
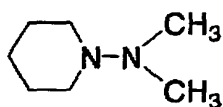
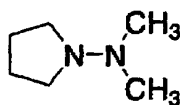
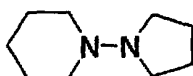
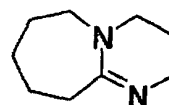
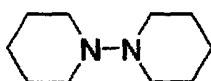
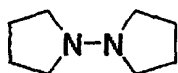
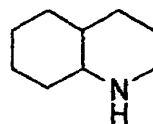
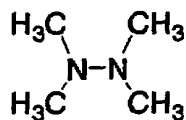
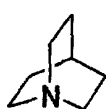
出証特 2 0 0 3 - 3 0 3 1 0 2 5

Chemical structures of 15 drugs:

- 1,2-diaminonaphthalene
- 1,5-diaminonaphthalene
- 1,2-diaminonaphthalene
- 1,2-bis(methylamino)naphthalene
- 1,5-bis(amino)anthracene
- 1,2-bis(amino)anthracene
- 1-(2-(dimethylamino)ethyl)pyrrolidine
- 1,3-bis(2-aminoethyl)benzene
- 1,4-bis(2-aminoethyl)benzene
- 4-amino-2-(2-aminoethyl)phenylamine
- 4-amino-2-(2-aminoethyl)phenylamine
- 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine
- 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine
- 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine
- 1,2-bis(methylamino)anthracene

【 0 0 4 4 】

【化 13】



【0045】

前記一般式 (I) 中の  $n$  について説明する。 $n$  は、酸性染料の分子と、対イオンとなる含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物とのモル比率を決定する値、すなわち  $Dye$  に対する  $X$  のモル比 ( $X/Dye$ ) であり、「酸性染料-含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物」の塩形成条件によって自由を選択することができる。

【0046】

具体的には、 $n$ は酸性染料中の酸の官能基数のうち $0 < n \leq 5$ を満たす数値であり、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、染料含有硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等、必要とする性能の優先順位の全てを勘案して適宜選択することができる。吸光度のみの観点で選択する場合、前記 $n$ は $0 < n \leq 4.5$ を満たす数値が好ましく、 $0 < n \leq 4$ を満たす数値がより好ましく、 $0 < n \leq 3.5$ を満たす数値が特に好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

有機溶剤可溶性染料の使用濃度について説明する。前記有機溶剤可溶性染料の染料含有硬化性組成物の全固形成分中に占める濃度としては、染料の種類によって異なるが、 $0.5 \sim 80$ 質量%が好ましく、 $0.5 \sim 60$ 質量%がより好ましく、 $0.5 \sim 50$ 質量%が特に好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

前記一般式 (I) で表される有機溶剤可溶性染料は、染料および含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物の溶液を蒸発乾固する方法や他の塩化合物の溶液と混合して塩交換する方法などにより得ることができる。

## 【 0 0 4 9 】

## ー バインダー ー

次に、バインダーについて説明する。本発明に係るバインダーは、水可溶性またはアルカリ可溶性であれば特に限定はないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

前記バインダーとしては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭 59-44615号、特公昭 54-34327号、特公昭 58-12577号、特公昭 54-25957号、特開昭 59-53836号、特開昭 59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘



導体が有用である。

【0051】

上記のほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニールピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニールアルコール、等も有用である。

また、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級又は3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

【0052】

その他、前記親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

【0053】

また、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。前記重合性基を含有するポリマーの例としては、KSレジスト-106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロルヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0054】

これら各種バインダーの中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

前記アクリル系樹脂としては、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体、K Sレジストー106（大阪有機化学工業（株）製）、サイクロマーPシリーズ（ダイセル化学工業（株）製）等が好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

また、アルカリ可溶性フェノール樹脂も有用である。これは、本発明の染料含有硬化性組成物をポジ型に構成する場合に好適に用いることができる。該アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂又はビニル重合体等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

前記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、ビスフェノールA等が挙げられる。これらフェノール類は、単独であるいは二種以上を組合せて用いることができる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

前記ノボラック樹脂の具体例としては、メタクレゾール、パラクレゾール若しくはこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。これらノボラック樹脂は、分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。また、ビスフェ

ノールC若しくはビスフェノールA等の、フェノール性水酸基を有する低分子量成分を前記ノボラック樹脂に混合してもよい。

【0059】

前記バインダーとしては、重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）が $1000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がより好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。

【0060】

前記バインダーの染料含有硬化性組成物における含有量としては、該組成物の全固形分（質量）に対して、 $10 \sim 90$ 質量％が好ましく、 $20 \sim 80$ 質量％がより好ましく、 $30 \sim 70$ 質量％が特に好ましい。

【0061】

—架橋剤—

本発明においては、補足的に架橋剤を用いて更に高度に硬化させた膜を得ることも可能である。以下、架橋剤について説明する。

本発明に使用可能な架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行えるものであれば特に限定はなく、例えば、（a）エポキシ樹脂、（b）メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、（c）メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

【0062】

前記（a）エポキシ樹脂としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであればいずれであってもよく、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N，N-ジグリシジルアニリン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、トリメチロールプロ

パントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、T r i s P - P A トリグリシジルエーテル等に代表される 3 価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノール A テトラグリシジルエーテル等に代表される 4 価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物、ポリグリシジル（メタ）アクリレート、2，2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物、等が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

前記架橋剤（b）に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数としては、メラミン化合物の場合 2～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は 2～4 であるが、好ましくはメラミン化合物の場合 5～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は 3～4 である。

以下、前記（b）のメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物及びウレア化合物を総じて（b）に係る化合物（メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物又はアシロキシメチル基含有化合物）ともいう。

## 【 0 0 6 4 】

前記（b）に係るメチロール基含有化合物は、（b）に係るアルコキシメチル基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、加熱することにより得られる。前記（b）に係るアシロキシメチル基含有化合物は、（b）に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

## 【 0 0 6 5 】

以下、前記置換基を有する（b）に係る化合物の具体例を挙げる。

前記メラミン化合物として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1～5 個がメ

トキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1 ～ 5 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

前記グアナミン化合物として、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 ～ 3 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 ～ 3 個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【 0 0 6 7 】

前記グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 ～ 3 個をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 ～ 3 個をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

前記ウレア化合物として、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの 1 ～ 3 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア、などが挙げられる。

これら (b) に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【 0 0 6 9 】

前記 (c) の架橋剤、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物は、前記架橋剤 (b) の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制すると共に、膜強度を更に高めるものである。

以下、これら化合物を総じて (c) に係る化合物 (メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物又はアシロキシメチル基含有化合物) ともいう。

#### 【 0 0 7 0 】

前記架橋剤 (c) に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基又はアルコキシメチル基の数としては、一分子当り最低 2 個必要であり、熱架橋性及び保存安定性の観点から、骨格となるフェノール化合物の 2 位、4 位が全て置換されている化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物も、OH 基のオルト位、パラ位が全て置換されている化合物が好ましい。前記フェノール化合物の 3 位又は 5 位は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

前記ナフトール化合物においても、OH 基のオルト位以外は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

#### 【 0 0 7 1 】

前記 (c) に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性 OH 基のオルト位又はパラ位 (2 位又は 4 位) が水素原子である化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の、塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。

前記 (c) に係るアルコキシメチル基含有化合物は、(c) に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。

前記 (c) に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(c) に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

#### 【 0 0 7 2 】

架橋剤 (c) における骨格化合物としては、フェノール性 OH 基のオルト位又はパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物等が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール

ール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類、4, 4' -ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P - P A (本州化学工業(株)製)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2, 7 -ジヒドロキシアントラセン、等が使用される。

#### 【0073】

前記架橋剤(c)の具体例としては、フェノール化合物又はナフトール化合物として、例えば、トリメチロールフェノール、トリ(メトキシメチル)フェノール、トリメチロールフェノールの1~2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリ(メトキシメチル)-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1~2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、2, 6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、テトラメトキシメチルビスフェノールA、テトラメチロールビスフェノールAの1~3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4, 4' -ビスヒドロキシビフェニル、テトラメトキシメチル-4, 4' -ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P - P Aのヘキサメチロール体、T r i s P - P Aのヘキサメトキシメチル体、T r i s P - P Aのヘキサメチロール体の1~5個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール、等が挙げられる。

#### 【0074】

また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1, 6-ジヒドロキシメチル-2, 7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。

更に、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、上記メチロール基含有化合物のメチロール基を、一部又は全部アシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

#### 【0075】

これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、T r i s P - P A (本州化学工業(株)製)のヘキサメチロール体又はそれらのメチロール基がアルコキシメチル基及びメチロール基とアルコキシメチル基の両方

で置換されたフェノール化合物が挙げられる。

これら (c) に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【 0 0 7 6 】

本発明においては、前記架橋剤を必ずしも含有する必要はない。含有する場合、架橋剤 (a) ~ (c) の染料含有硬化性組成物における総含有量としては、素材により異なるが、該硬化性組成物の固形分 (質量) に対して、1 ~ 7 0 質量% が好ましく、5 ~ 5 0 質量% がより好ましく、7 ~ 3 0 質量% が特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

ーモノマー若しくはオリゴマーー

次に、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するモノマー若しくはオリゴマーについて説明する。

少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するモノマー若しくはオリゴマーとしては、少なくとも1つの付加重合可能なエチレン性二重結合を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物が好ましい。後述の光重合開始剤等と共に含有することにより、本発明の染料含有硬化性組成物をネガ型に構成することができ、また、硬化性を更に向上させる観点から、ポジ型の染料含有硬化性組成物に含有してもよい。

【 0 0 7 8 】

その例としては、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオール (メタ) アクリレート、

【 0 0 7 9 】

トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリ (



アクリロイロキシエチル) イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

## 【0080】

前記モノマー若しくはオリゴマーの染料含有硬化性組成物における含有量としては、該組成物の固形分(質量)に対して、0.1~90質量%が好ましく、1.0~80質量%がより好ましく、2.0~70質量%が特に好ましい。

## 【0081】

## —光重合開始剤等—

次に、光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は、本発明の染料含有硬化性組成物をネガ型に構成する場合に、前記モノマー等と共に含有し、また、ポジ型に構成する場合に必要な応じて含有される。光重合開始剤としては、前記モノマー若しくはオリゴマーを重合させ得るものであれば、特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれるのが好ましい。

## 【0082】

前記光重合開始剤としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物及びハロメチル-s-トリアジン化合物から選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、オキシム系化合物、等が挙げられる。

## 【0083】

ハロメチルオキサジアゾール化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公

昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、等が挙げられる。

## 【0084】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び4-(p-アミノフェニル)-2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物、等が挙げられる。

## 【0085】

具体的には、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2, 6-ビス(トリクロロメチル)-4-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 6-ビス(トリクロロメチル)-4-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1, 3-ブタジエニル)-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-メトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、

## 【0086】

2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-ブトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(2-メ

トキシーナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(5-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-エトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 5-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、

【0087】

4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(フェニル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

【0088】

4-[p-N-(p-メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-ブromo-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-

2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

【0089】

4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-ブロモ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

【0090】

4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-ブロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-ブロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

【0091】

4-(4-クロロ-2-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(4-ブロモ-2-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(4-クロロ-2-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(4-ブロモ-2-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(4-クロロ-2-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(4-クロロ-2-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(4-クロロ-2-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

## 【0092】

その他、みどり化学社製のTAZシリーズ(例えば、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123)、PANCHIM社製のTシリーズ(例えば、T-OMS、T-BMP、T-R、T-B)、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261)、ダロキュアシリーズ(例えばダロキュア1173)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(4-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-ホルホルノブチロフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、

## 【0093】

2-(4-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(4-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(4-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(4-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(4-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメト

キシフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル、等も有用に用いられる。

【0094】

これら光重合開始剤には、増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-tert-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンジルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(又はミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌピン1130、同400等が挙げられる。

【0095】

本発明の染料含有硬化性組成物には、上述の光重合開始剤のほかに他の公知の開始剤を使用することができる。

具体的には、米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号及び第2, 367, 670号明細書に開示されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号及び第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケ

トンの組合せ、特公昭 5 1 - 4 8 5 1 6 号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物／トリハロメチール-s-トリアジン系化合物、等を挙げることができる。

## 【 0 0 9 6 】

光重合開始剤（及び公知の開始剤）の総使用量としては、前記モノマー若しくはオリゴマーの固形分（質量）に対して、0.01 質量％～50 質量％が好ましく、1 質量％～30 質量％がより好ましく、1 質量％～20 質量％が特に好ましい。該使用量が、0.01 質量％より少ないと重合が進み難くなることがあり、50 質量％を超えると、重合率は大きくなるが分子量が低くなり膜強度が弱くなることがある。

## 【 0 0 9 7 】

## ー熱重合防止剤ー

本発明の染料含有硬化性組成物には、以上のほか、更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましい。例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

## 【 0 0 9 8 】

## ーナフトキノンジアジド化合物ー

本発明の染料含有硬化性組成物をポジ型に構成する場合、ナフトキノンジアジド化合物を含有することができる。ナフトキノンジアジド化合物としては、例えば、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド、等が挙げられる。これらのエステル又はアミドは、例えば、特開平 2 - 8 4 6 5 0 号公報及び特開平 3 - 4 9 4 3 7 号公報に一般式（I）として記載されているフェノール化合物等を用いて公知の方法により製造することができる。

## 【 0 0 9 9 】

上記のバインダー及び架橋剤は、通常、溶剤中に該溶剤質量に対してそれぞれ 2～50 質量%及び 2～30 質量%程度の割合で溶解させる。また、上記のナフトキノンジアジド化合物及び有機溶剤可溶性染料は、通常、前記バインダー及び架橋剤を含む溶液に対して、それぞれ 2～30 質量%及び 2～50 質量%程度の割合で添加する。また更に、カラーフィルター用レジスト組成物には、例えば均一な塗布性を付与するための平滑剤等の当該技術分野で慣用されている各種の添加剤を加えることもできる。

## 【0100】

## ー溶剤ー

本発明の染料含有硬化性組成物を調製する際には一般に溶剤が用いられる。溶剤は、各成分の溶解性や染料含有硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に染料、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

## 【0101】

前記溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

## 【0102】

3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロ



ピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、等；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；

【0103】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；

【0104】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等が好ましい。

【0105】

これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。

【0106】

ー各種添加物ー

本発明の染料含有硬化性組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸

収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

【0107】

前記各種添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2，2-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2，6-ジ-tert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0108】

また、非画像部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の染料含有硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等

の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

#### 【 0 1 0 9 】

本発明の染料含有硬化性組成物は、液晶表示装置（LCD）や固体撮像素子（例えばCCD、CMOSなど）等に用いられるカラーフィルタ、エレクトロルミネッセンス用カラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷用インキ、インクジェット用インキ、及び塗料などの作製用途として、好適に用いることができる。

#### 【 0 1 1 0 】

##### 《カラーフィルタ及びその製造方法》

次に、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、既述の本発明の染料含有硬化性組成物が用いられる。

本発明の染料含有硬化性組成物がネガ型に構成されている場合、ネガ型染料含有硬化性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線性組成物層を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ネガ型の着色パターンを形成する（画像形成工程）。また、必要により、形成された着色パターンを加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

#### 【 0 1 1 1 】

本発明の染料含有硬化性組成物がポジ型に構成されている場合、ポジ型染料含有硬化性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線性組成物層を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ポジ型の着色パターンを形成した後（

画像形成工程)、形成された着色パターンを加熱して硬化する(ポストバーク)

【0 1 1 2】

カラーフィルタの作製においては、ネガ型の場合は、前記画像形成工程(及び必要により硬化工程)を所望の色相数だけ繰り返すことにより、ポジ型の場合は、前記画像形成工程及びポストバークを所望の色相数だけ繰り返すことにより、所望の色相よりなるカラーフィルタを作製することができる。

この際に使用される光若しくは放射線としては、特に g 線、h 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0 1 1 3】

前記支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス(R)ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体(CMOS)等が挙げられる。これらの支持体は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0 1 1 4】

前記現像液としては、本発明の染料含有硬化性組成物の未硬化部を溶解する一方、硬化部は溶解しない組成よりなるものであればいかなるものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。前記有機溶剤としては、本発明の染料含有硬化性組成物を調製する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

【0 1 1 5】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビスクロー[5. 4. 0]-7-ウンデセン等

のアルカリ性化合物を、濃度が 0.001～10 質量%、好ましくは 0.01～1 質量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が好適である。尚、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、一般に、現像後水で洗浄する。

【0116】

本発明のカラーフィルタは、特に 100 万画素を超えるような高解像度の CCD 素子や CMOS 等に好適である。本発明のカラーフィルタは、例えば、CCD を構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

【0117】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

【0118】

1) レジスト溶液の調製

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート … 19.20 部

(PGMEA)

・エチルラクテート … 36.67 部

・バインダー … 30.51 部

〔メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／メタクリル酸－2－ヒドロキシエチル共重合体（モル比＝60：20：20）の 41%PGMEA 溶液〕

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … 12.20 部

・重合禁止剤（p－メトキシフェノール） … 0.0061 部

・フッ素系界面活性剤 … 0.83 部

（F－475、大日本インキ化学工業（株）製）

・光重合開始剤（TAZ－107、みどり化学社製） … 0.586 部

を混合して溶解し、レジスト溶液を調製した。

【0119】

## 2) 下塗り層付ガラス基板の作成

ガラス基板（コーニング 1 7 3 7）を 1 % N a O H 水で超音波洗浄した後、水洗、脱水ベーク（2 0 0 ° C / 3 0 分）を行なった。次いで、前記 1）で得たレジスト溶液を、洗浄後のガラス基板上に膜厚 2 μ m になるようにスピンコーターを用いて塗布し、2 2 0 ° C で 1 時間加熱乾燥し、硬化膜（下塗り層）を形成した。

【 0 1 2 0 】

## 3) 染料レジスト溶液の調製

前記 1）で得られたレジスト溶液 9. 4 部と、a c i d y e l l o w 4 2 のテトラメチルエチレンジアミン塩〔一般式（I）で表される化合物、含窒素化合物若しくは脂肪族環状アミン化合物（X）／酸性染料（D y e）= 1. 5 0（モル比）〕 0. 6 部とを混合し溶解して、染料レジスト溶液（本発明の染料含有硬化性組成物の溶液）を得た。

【 0 1 2 1 】

## 4) 染料含有硬化性組成物の露光・現像（画像形成工程）

前記 3）で得られた染料レジスト溶液を、前記 2）で得られた下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に膜厚が 1 μ m になるようにスピンコーターを用いて塗布し、1 2 0 ° C で 1 2 0 秒間プリベークした。

【 0 1 2 2 】

次いで、i 線縮小投影露光装置を使用して、塗布膜に 3 6 5 n m の波長で 2 0 μ m マスクを通して 8 0 0 m J / c m<sup>2</sup> の露光量で照射した。照射後、6 0 % C D - 2 0 0 0（富士フイルムアーチ（株）製）現像液を使用して、2 6 ° C で 9 0 秒間現像した。次いで、流水で 2 0 秒間リンスした後、スプレー乾燥して、黄色のパターン画像を得た。画像形成は、光学顕微鏡及び S E M 写真観察により通常の方法で確認した。

【 0 1 2 3 】

## 4) 評価

上記より得た黄色のパターン画像（染料含有硬化性組成物からなる像）に対して以下の評価を行なった。評価した結果は下記表 1 に示す。

## (1) 現像性および残膜率

未露光部現像性、露光部残膜率は、色度計MCPD-1000（大塚電子（株）製）で測定した。未露光部現像性とは、現像前後での膜の吸光度値の変化率〔%〕をいい、値の大きい方が現像性に優れることを示す。露光部残膜率とは、現像前後での膜の吸光度値の維持率〔%〕をいい、値の大きい方がパターン形状が良好であることを示す。

## 【0124】

## (2) 耐溶剤性

上記のようにして黄色のパターン画像が形成された下塗り層付ガラス基板を、乳酸エチル中に室温下10分間浸漬した後、色度計MCPD-1000（大塚電子（株）製）を用いて、パターン画像における色度変化、即ち $\Delta E_{ab}$ 値を測定した。 $\Delta E_{ab}$ 値の小さい方が耐溶剤性に優れることを示す。

## 【0125】

## (3) 耐熱性

黄色のパターン画像が形成された下塗り層付ガラス基板を、該基板面において接するようにホットプレートにより200℃で1時間加熱した後、色度計MCPD-1000（大塚電子（株）製）を用いて、パターン画像における色度変化、即ち $\Delta E_{ab}$ 値を測定した。 $\Delta E_{ab}$ 値の小さいほうが耐熱性に優れることを示す。

## 【0126】

## (4) 耐光性

黄色のパターン画像が形成された下塗り層付ガラス基板に対し、キセノンランプを20万luxで10時間照射（200万lux・h相当）した後、パターン画像における色度変化、即ち $\Delta E_{ab}$ 値を測定した。 $\Delta E_{ab}$ 値の小さい方が耐光性に優れることを示す。

## 【0127】

更に、前記3）染料レジスト溶液に用いた黄色の有機溶剤可溶性染料を異色の染料に代え、黄色パターン画像が設けられた前記下塗り層付ガラス基板に二色目を塗布し、該塗布時の色素溶出及び混色を二色目の画像形成前後の吸光度変化で評価した。





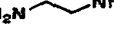




【 0 1 2 8 】

(実施例 2 ～ 9、比較例 1 ～ 2)

実施例 1 において、染料レジスト溶液の調製に用いた acid yellow 42 のテトラメチルエチレンジアミン塩〔X/Dye (モル比) = 1.50〕を、それぞれ下記表 1 に示す有機溶剤可溶性染料に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、染料レジスト溶液を調製し、パターン画像を形成すると共に、更に同様の評価を行なった。

【 0 1 2 9 】

【表 1】

	有機溶剤可溶性染料 (Dye·X <sub>n</sub> )				未露光部 現像性 [%]	露光部 残膜率 [%]	耐熱性 ΔEab (200°C/1h)	耐光性 ΔEab (2M lux·h)	耐溶剤性 (10min. In EL)
	Dye	X	Mw	X/Dye比 [mol] (=n)					
実施例1	Acid Yellow 42		116	1.50	100	95	1.7	11.5	1.2
実施例2	Acid Yellow 111		116	1.00	100	97	2.2	2.5	2.1
実施例3	Acid Yellow 112		116	1.00	100	96	2.6	3.4	1.8
実施例4	Acid Yellow 114		116	1.00	100	95	2.5	3.7	1.6
実施例5	Acid Yellow 118		60	1.00	100	97	3.5	3.5	1.5
実施例6	Acid Red 42		60	1.00	100	96	3.8	3.1	1.3
実施例7	Acid Red 57		86	1.00	100	95	3.8	3.5	1.8
実施例8	Acid Yellow 143		71	1.00	100	96	3.9	3.5	1.5
実施例9	Acid Blue 25		71	1.00	100	97	3.5	3.3	1.3
比較例1	Acid Yellow 42	pyridine	79	2.00	100	94	10.3	17.4	18.8
比較例2	Acid Yellow 42	dehydroabiethylamine	285	2.00	60	70	15.5	20.5	20.6

\*1 : based on ditolylguanidine salt (per weight)

【 0 1 3 0 】

上記表 1 に示すように、酸性染料と、分子量 250 以下であって、2 個の窒素原子を有する含窒素化合物又は不飽和結合を有しない環状アミノ化合物との塩からなる有機溶剤可溶性染料を含有する本発明の染料含有硬化性組成物を用いた実施例では、未露光部現像性および露光部硬化性（現像残膜性）が良好で高解像度



のパターン画像が得られ、また同時に、形成されたパターンは溶剤と接触しても形状や色相を損なうことなく、優れた耐溶剤性を示した。更に、熱や光に対する変化も抑えられ、優れた耐熱性、耐光性を示した。一方、不飽和結合を持つと共に分子量 250 を超える環状アミノ化合物、又は 1 個の窒素原子しか持たない芳香族アミン（含窒素化合物）を対イオンとする有機溶剤可溶性染料を含有する硬化性組成物を用いた比較例 1、又は比較例 2 では、耐溶剤性、耐熱性、耐光性の全てにおいて劣っており、更に比較例 2 では、現像性やパターン硬化性（残膜率）の点でも不十分であった。

## 【 0 1 3 1 】

（実施例 10～18）

実施例 1～9 で用いたガラス基板を、シリコンウエハー基板に代えたこと以外、実施例 1～9 と同様の操作を行ってパターン画像を得た。耐熱性、並びに未露光部現像性および露光部残膜率は実施例 1～9 と同様な結果が得られた。

実施例 10～18 においては、シリコンウエハー基板を用いている点で実施例 1～9 と異なるが、染料含有硬化性組成物は実施例 1～18 を通して全て下塗り層上に塗布されているため実質的に違いが生じることはなく、同じ諸性能が得られた。


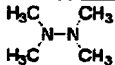
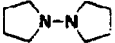
## 【 0 1 3 2 】

（実施例 19～21）

実施例 1 において、染料レジスト溶液の調製に用いた acid yellow 42 のテトラメチルエチレンジアミン塩〔X/Dye（モル比）= 1.50〕を、それぞれ下記表 2 に示す有機溶剤可溶性染料に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、染料レジスト溶液を調製し、パターン画像を形成すると共に、更に同様の評価を行なった。

## 【 0 1 3 3 】

【表 2】

	有機溶剤可溶性染料 (Dye·X <sub>n</sub> )				未露光部 現像性 [%]	露光部 残膜率 [%]	耐熱性 ΔE <sub>ab</sub> (200°C/1h)	耐光性 ΔE <sub>ab</sub> (2M lux·h)	耐溶剤性 (10min. In EL)
	Dye	X	Mw	X/Dye比 [mol] (=n)					
実施例19	Acid Yellow 42		112	2.00	100	96	1.7	2.5	1.3
実施例20	Acid Yellow 111		88	1.00	100	98	2.3	2.7	1.9
実施例21	Acid Yellow 112		140	1.00	100	98	2.5	2.6	1.7

\*1 : based on ditolylguanidine salt (per weight)

## 【0 1 3 4】

上記表 2 に示すように、酸性染料と、分子量 250 以下であって、2 個の窒素原子を有する含窒素化合物又は不飽和結合を有しない環状アミノ化合物との塩からなる有機溶剤可溶性染料を含有した実施例では、未露光部現像性および露光部硬化性（現像残膜性）が良好で高解像度のパターン画像が得られ、また同時に形成されたパターンは溶剤と接触しても形状や色相を損なうことなく、優れた耐溶剤性を示した。更に、熱や光に対する変化も抑えられ、優れた耐熱性、耐光性を示した。

## 【0 1 3 5】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高感度で硬化性に優れ、かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に硬化後の画像部（例えば画素）の耐溶剤性に優れ、更に硬化性、耐熱性に優れ、高解像度で色相の良好なパターン像を形成することができる染料含有硬化性組成物を提供することができる。また、

本発明によれば、前記染料含有硬化性組成物を用いてなり、高透過率、高解像力、広い現像ラチチュードを有し、耐溶剤性に特に優れ、更に硬化性、耐熱性にも優れた生産性の高いカラーフィルタを提供することができる。更に、

本発明によれば、高感度かつ高硬度でのパターン化、硬化が可能で、染料の溶出、混合（混色）が抑えられ、各色パターンの耐溶剤性に特に優れ、色相、解像度、耐熱性、耐光性にも優れた、コストパフォーマンスの高い（高効率で高生産

性の) カラーフィルタの製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でかつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に形成された画素の耐溶剤性を向上させ得、更に硬化性、耐熱性に優れ、高解像度で色相の良好な画素を形成し得る染料含有硬化性組成物、及びこれを用いたカラーフィルタを提供する。

【解決手段】 バインダーおよび有機溶剤可溶性染料を含む染料含有硬化性組成物であって、前記有機溶剤可溶性染料が、下記一般式（I）で表される化合物であることを特徴とする染料含有硬化性組成物、及びこれを用いたカラーフィルタである〔Dye：スルホン酸基又はカルボン酸基を有する酸性染料部位、X：炭素、水素及び2個以上の窒素を含む分子量250以下の含窒素化合物、または炭素、水素及び窒素を含む分子量250以下の脂肪族環状アミン化合物に由来する部位、 $0 < n \leq 5$ 〕。

【化1】

Dye · X<sub>n</sub>                      … 一般式(I)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 9 3 7 6
受付番号	5 0 3 0 0 2 5 4 0 8 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 1 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビ ル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビ ル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビ ル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 HK 新宿ビ ル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社